

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/27808 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L 39/24,
C04B 35/45

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH01/00552

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2001 (13.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
00810897.9 29. September 2000 (29.09.2000) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ABB RESEARCH LTD [CH/CH]; Affolternstrasse
44, CH-8050 Zürich (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHEN, Makan
[GB/CH]; Pilgerstrasse 65, CH-5405 Baden-Dättwil
(CH). HOIDIS, Markus [DE/CH]; Steinackerstrasse 5B,
CH-5442 Fislisbach (CH).

(74) Anwalt: ABB BUSINESS SERVICES LTD; Intellectual
Property (SLE-D), Haselstr. 16, CH-5401 Baden (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVE MOLDED PARTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHTEMPERATURSUPRALEITENDER FORMTEILE

(57) Abstract: The invention relates to a simplified method for producing superconductive molded parts, which is especially suitable for preparing thick, untextured layers of Bi2212 with a critical current density of some thousand A/cm² by tape casting. The method according to the invention is characterized in that the precursor material is produced in a dry process, that means without any wet-chemical intermediate steps, and reacts only partially in a preferably two-step calcination process, that means the precursor material is not completely converted to the superconductive phase. A buffer layer between the molded part and its support facilitates shape modifications to the precursor during the partial melting step.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung hat ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung supraleitender Formteile zum Gegenstand, welches insbesondere zur Präparation mittels Folien giessen von dicken, untexturierten Schichten aus Bi2212 mit einer kritischen Stromdichte von einigen tausend A/cm² geeignet ist. Erfindungsgemäss wird das Precursormaterial auf trockenem Weg, d.h. ohne nasschemische Zwischenschritte, hergestellt und in einem bevorzugt zweistufigen Kalzinierungsprozess nur teilweise reagiert, d.h. nicht vollständig in die supraleitende Phase überführt. Um Formänderungen des Precursors während dem partiellen Schmelzschritt zu ermöglichen, ist eine Pufferschicht zwischen dem Formteil und seiner Unterlage vorgesehen.

WO 02/27808 A1

BESCHREIBUNG

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHTEMPERATURSUPRALEITENDER FORM-
TEILE

5

TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Hochtemperatursupraleitung. Sie betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen auf der Basis eines BiSrCaCuO-haltigen Hochtemperatursupraleiters gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

STAND DER TECHNIK

Für Anwendungen von Hochtemperatursupraleitern im Bereich der Energieübertragung sind hohe Nennströme von einigen hundert Ampere gefragt, was kritische Stromstärken in ähnlicher Größenordnung in den supraleitenden Bauteilen wie beispielsweise Übertragungskabel, Transformatoren, Magnetspulen oder Strombegrenzer verlangt. Eine hohe Stromstärke lässt sich durch eine hohe Stromdichte oder einen grossen Leiterquerschnitt realisieren. Hohe kritische Stromdichten j_c im Bereich von 10^6 A/cm^2 können in dünnen, vornehmlich einkristallinen oder hochtexturierten Schichten mittels aufwändiger, vakuumbasierter Verfahren erreicht werden. Eine Erhöhung der Schichtdicke über einige μm ist dabei aber nicht ohne Einbusse bei j_c möglich. Andererseits sind grosse Leiterquerschnitte mit polykristallinen keramischen Formteilen (englisch bulk conductors), beispielsweise als texturierte oder untexturierte dicke Schichten, erzielbar. Wegen der im praktischen Einsatz unvermeidlichen Wechselstromverluste stehen dabei wiederum fla-

30

che bandförmige Leiter mit Schichtdicken zwischen 10 μm und einigen mm mit kritischen Stromdichten von einigen tausend A/cm^2 im Vordergrund.

Für Anwendungen im Bereich der Energieübertragung werden die
5 Hochtemperatursupraleiter der YBCO123, Bi2212 oder Bi2223 Familien mit der nominalen stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, wobei Bi teilweise durch Pb ersetzt sein kann, als erfolgversprechend angesehen. Unter diesen Materialien lässt sich polykristallines
10 Bi2212 am einfachsten herstellen und wird deshalb im Folgenden bevorzugt beschrieben.

Ein aus der herkömmlichen Oxidkeramikverarbeitung bekanntes, Foliengiessen (tape casting, doctor blade process) genanntes Verfahren zur Herstellung von hochtemperatursupraleitenden
15 Formteilen in Form von Schichten mit Dicken von bis zu einigen 100 μm ist in der EP-A 0 283 197 dargestellt. Dabei wird ein feinkörniges, pulverförmiges Precursormaterial in einem Lösungsmittel unter Zugabe von organischen Additiven dispergiert. Letztere umfassen Dispergierhilfsmittel, Bindemittel
20 sowie Weichmacher zur Erzielung einer optimalen Viskosität der Foliengiessmasse (slurry). Die Foliengiessmasse läuft aus einem über eine Unterlage bewegten Behälter durch einen verstellbaren Spalt kontinuierlich auf die genannte Unterlage. Anschliessend werden die Lösungsmittel verdampft, die so erhaltene Grünfolie ist beweglich und weist eine homogene Dicke
25 auf.

Als nachfolgende thermische Behandlung ist neben einem Sinterprozess insbesondere ein partieller Schmelzschrift (partial or incongruent melting) geeignet. Dabei wird das Formteil
30 unter kontrollierter Atmosphäre kurzzeitig bis auf eine Temperatur im Bereich der Schmelztemperatur von 900°C erwärmt und wieder abgekühlt. Dadurch wird das keramische Formteil verdichtet und die Ausbildung der supraleitenden Phase unter-

stützt. Als thermische Nachbehandlung kann die Abkühlung schrittweise, d.h. über ein oder mehrere Langzeitglühen bei bestimmten Temperaturen, erfolgen. Die resultierenden Eigenschaften des Materials, insbesondere die kritische Stromdichte j_c , hängen in nichttrivialer Weise vom Precursormaterial und den thermischen Behandlungen ab.

Das keramische, pulverförmige Precursormaterial zur Herstellung von hochtemperatursupraleitenden Bauteilen oder Leitern sollte eine kleine Teilchengrösse und eine hohe Reinheit, insbesondere einen geringen Kohlenstoffgehalt aufweisen. Zur Herabsetzung des Kohlenstoffgehalts werden Ausgangsmischungen bei einer bestimmten Temperatur mehrfach während einiger Stunden thermisch behandelt und dazwischen gemahlen und gesiebt. Je nach Temperatur und Dauer dieses Prozesses beginnt sich dabei die supraleitende Bi2212 Phase auszubilden und findet ein unerwünschtes partielles Sintern statt.

In der EP-A 630 874 wird ein Verfahren zur Herstellung rohrförmiger Bauteile aus Hoch- T_c Material offenbart, welches die Vorteile des Foliengiessens ausnutzt. Das bevorzugt verwendete Precursormaterial wird dabei nasschemisch hergestellt, beispielsweise mittels einer Copräzipitation als Oxalatfällung gewonnen. Zur Vorpräparierung wird das Precursormaterial anschliessend thermisch behandelt und bei Temperaturen unterhalb 800°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre vorkalzinert oder vorzersetzt. Oxalatscopräzipitate weisen eine hohe chemische Reaktivität auf, so dass eine Kalzinieratemperatur im Bereich von 750°C während weniger als einer Stunde oder alternativ eine Temperatur von 450°C während 10 Stunden ausreichend sind zur Reduzierung des Kohlenstoffgehalts. Die thermische Behandlung und die vorgängige Ausfällung des Oxalats jedoch sind zusätzliche Arbeitsschritte, welche sich in höheren Herstellungskosten niederschlagen.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Hochtemperatursupraleitermaterial anzugeben, welches einfach und kostengünstig ist und in
5 dicken Schichten zu hohen kritischen Stromdichten j_c führt. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung hochtemperatursupraleitender Formteile mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Kern der Erfindung ist es, die Elemente des Supraleitermaterials im annähernd korrekten stöchiometrischen Verhältnis
10 trocken zu mischen und dieses Gemisch unmittelbar oder über einen partiellen Kalzinierprozess als unvollständig reagiertes Precursormaterial einzusetzen. Es findet also kein nass-chemischer Zwischenschritt oder Copräzipitation statt, was
15 die Präparation des Precursormaterials vereinfacht. Der Erfindung liegt weiter die Erkenntnis zugrunde, dass es für die Erzielung einer guten kritischen Stromdichte j_c im resultierenden Formteil vorteilhaft ist, das Gemisch gar nicht oder nur unvollständig zu kalzinieren, d.h. dass das dementsprechend
20 nur unvollständig reagierte Precursorpulver selbst nicht phasenrein supraleitend zu sein braucht.

In einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird insbesondere eine Cu_2O enthaltende Verbindung als Ausgangsprodukt verwendet.

25 Gemäss einer zweiten bevorzugten Ausführungsform erfolgt der partielle Kalzinierschritt in zwei Stufen. Zuerst werden die Elemente Sr, Ca und Cu, d.h. unter Ausschluss des Bi, zusammengebracht und bei einer ersten Kalziniertemperatur vorkalziniert. Erst anschliessend wird eine Bi-haltige Verbindung
30 zugegeben und bei einer zweiten Kalziniertemperatur zwischen 700°C und 830°C kalziniert.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist zwischen dem Formteil und seiner Unterlage eine die Relativbewe-

gung von Formteil und Unterlage erleichternde Pufferschicht, beispielsweise aus MgO vorgesehen. Dies deshalb, weil das unvollständig reagierte Precursormaterial nicht formbeständig ist und die Tendenz hat, sich vor dem nachfolgenden partiellen Schmelzschrift irreversibel auszudehnen.

Zur Formgebung ist insbesondere ein Foliengiessprozess geeignet. Die dergestalt erhaltenen untexturierten supraleitenden Schichten weisen eine durchgehend hohe kritische Strömdichte sowie eine Schichtdicke von bis zu einigen mm auf, so dass dank der resultierenden kritischen Stromstärke die Formteile für Anwendungen in der Energieübertragung geeignet sind.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen gehen aus den abhängigen Patentansprüchen hervor.

15 WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Der erfindungsgemässe Prozess zur Herstellung des Bi2212 Precursormaterials und der daraus gebildeten Formteile umfasst im Detail die nachfolgend aufgeführten Schritte. Die resultierende stöchiometrische Zusammensetzung des supraleitenden Formteils kann im bekannten Rahmen von der nominellen 2212 Zusammensetzung abweichen, ebenso ist der teilweise Ersatz von Bi durch Pb weiterhin möglich. Das Verfahren lässt sich sinngemäss auch auf andere hochtemperatursupraleitende Verbindungen übertragen.

Ausgangsmaterial bilden Pulver mit über 99% Reinheit von die Kationen des Supraleitermaterials enthaltenden Verbindungen, also beispielsweise Oxide, Carbonate, Nitrate oder Sulfate wie Bi_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CaO , CaCO_3 , CuO , Cu_2O oder metallischem Cu. Insbesondere der Einsatz von Cu_2O hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen und zu bei ansonsten identischen Prozessbedingungen bis zu 20% höheren kritischen Stromdichten geführt.

Die genannten Pulver werden trocken im richtigen Mengenverhältnis gemischt und eventuell nochmals gemahlen. Dieses Gemisch kann nun unmittelbar direkt als unkalziniertes Precursorpulver dem Formgebungsprozess zugeführt werden oder über
5 einen bevorzugt zweistufigen partiellen Kalzinierprozess in ein teilweise reagiertes Precursorpulver überführt werden.

In einem ersten Schritt werden dabei die Elemente Sr, Ca und Cu beziehungsweise die sie enthaltenden Verbindungen trocken gemischt und dann bei einer ersten Kalziniertemperatur T_{K1}
10 von ungefähr 900°C vorkalziniert. Da bei diesem ersten Kalzinierschritt kein Bi zugegen ist, liegt die Temperatur T_{K1} noch deutlich unterhalb des Schmelzpunktes des Bi-freien ersten Gemisches, und der Kohlenstoffgehalt wird durch Freisetzung von Carbonaten reduziert. Die resultierende lockere, un-
15 gesinterte Schüttung kann gegebenenfalls problemlos weiter gemahlen werden.

Daraufhin wird eine Bi-haltige Verbindung zugegeben und das erhaltene zweite Gemisch bei einer zweiten, unterhalb 830°C liegenden Kalziniertemperatur T_{K2} während bis zu 24 Stunden
20 unter O₂ kalziniert. Aus den weiter unten aufgeführten Gründen liegt diese zweite Temperatur T_{K2} vorzugsweise bei etwa 700°C. Da für eine vollständige Reaktion des zweiten Gemisches mit einer durchgehenden Ausbildung der supraleitenden Phase eine Temperatur von zumindest 840°C vonnöten ist, wird
25 das erfindungsgemäss präparierte Pulver als unvollständig reagiert bezeichnet (partially reacted precursor).

Es folgt ein erneutes Mahlen (ball milling), wodurch die Teilchengrösse auf unter 50 µm, und vorzugsweise auf unter 20 µm gesenkt wird. Das dergestalt erhaltene Precursorpulver
30 wird mit einem Binder, welcher vorzugsweise nicht-wässrig ist und Polyvinilbutyral, Polyethylenglykol und Phtalsäureester umfasst, sowie Dispergier- und Lösungsmitteln gemischt. Diese

Giessmasse oder Schlicker (slurry) kann in einem versiegelten Gefäss nochmals gemahlen werden.

Der nun folgende Foliengiessprozess führt zu einer Grünfolie (green tape) bestimmter Dicke, welche anschliessend bei Raum-
5 temperatur oder leicht darüber getrocknet wird, wodurch sich das Lösungsmittel verflüchtigt. Die Folie ist in diesem Zustand dank dem Polymer-Netzwerk des Binders immer noch flexibel und kann geformt werden. Bei einer erhöhten Temperatur von gegen 500°C wird der Binder ausgeheizt. Darauf folgt ein
10 partieller Schmelzschrift bei rund 880-900°C und eine thermische Nachbehandlung zur Einstellung des Sauerstoffgehalts, wobei sich die supraleitende Phase ausbildet und gleichzeitig die Dicke der Grünfolie um etwa 50% reduziert.

Die sich an das partielle Schmelzen anschliessenden thermischen Nachbehandlungen (post annealing) des Formteils finden
15 bei bestimmten Temperaturen und unter kontrollierter Atmosphäre statt. Ein zweistufiger Prozess umfasst beispielsweise eine erste Nachbehandlung bei 850°C in einer oder nacheinanderfolgend mehrerer der folgenden Atmosphären: Sauerstoff,
20 Luft, Stickstoff/Sauerstoff Gemisch mit einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von weniger als 0.21 und bevorzugt weniger als 0.1, gefolgt von einer zweiten Nachbehandlung von bis zu 100 Stunden Dauer bei 820°C in Luft.

Es hat sich gezeigt, dass die kritische Stromdichte j_c entscheidend von der zweiten Kalziniertemperatur T_{K2} beeinflusst
25 wird. Insbesondere wurde festgestellt, dass bei T_{K2} oberhalb 700°C die kritische Stromdichte j_c des resultierenden Formteils mit zunehmender Kalziniertemperatur wieder abnimmt. Es ist also nachteilig, das Precursormaterial vollständig zu reagieren, erfindungsgemäss wird es deshalb unvollständig, d.h.
30 gar nicht oder bei tieferen Kalziniertemperaturen nur teilweise, reagiert. Andererseits ist das unvollständig reagierte Precursorpulver nicht formbeständig und expandiert bei der

folgenden Erwärmung bei Temperaturen oberhalb 700°C (de-sintering), ohne beim partiellen Schmelzen wieder zu schrumpfen. Diese Tatsache ist insbesondere für die durch die Folien-giessprozesse erhaltenen grossflächigen zweidimensionalen Formteile relevant. Die erwähnte Formunbeständigkeit bedingt
5 nämlich, dass die Grünschicht nicht auf ihrer Unterlage kleben bleibt, sondern sich bei den thermischen Behandlungen frei bewegen kann. Ansonsten ist mit spannungsinduzierten Deformationen der supraleitenden Schicht zu rechnen. Zu diesem
10 Zweck wird eine geeignete, gegenüber dem Supraleiter chemisch inerte Zwischenschicht, beispielsweise aus MgO, SrZrO₃, ZrO₂, SrSO₄, Ce₂O₃, Y₂O₃, oder Bi₂2112 zwischen der Unterlage und dem Supraleiter vorgesehen. Vorzugsweise besteht die genannte Unterlage, auf welche entweder die Foliengiessmasse direkt ge-
15 gossen oder der getrocknete Grünkörper gelegt wird, aus Silber oder einem anderen Metall, welches nach dem partiellen Schmelzen als elektrischer Bypass am Supraleiter verbleibt. In diesem Fall soll die Zwischenschicht den Supraleiter nicht vom Bypass elektrisch isolieren. Dies wird erreicht durch ei-
20 ne minimale Dimensionierung Letzterer mit einer Dicke von weniger als 50 µm, welche sich nach erfolgter Ausdehnung der Grünfolie beim partiellen Schmelzen im Supraleiter auflöst.

In einem konkreten Beispiel wurde auf diese Art eine 300 µm dicke supraleitende Schicht mit einer kritischen Stromdichte
25 bei 77 K von über 5000 A/cm² erhalten. Aus dieser Schicht wurden anschliessend Bahnen von 2-3 cm Breite geschnitten und somit Nennstromstärken von einigen hundert Ampere erreicht.

Zu Vergleichszwecken wurden Proben gefertigt aus teilweise sowie vollständig reagiertem Precursormaterial, und während 5
30 Stunden in Sauerstoff und anschliessend während 15 Stunden in Luft bei 850°C nachbehandelt. Die gemessenen j_c Werte betrugen 5500 A/cm² für die Probe aus teilweise reagiertem Precursormaterial und 3500 A/cm² für die Vergleichsprobe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung hochtemperatursupraleitender
5 Formteile, wobei ein pulverförmiges Precursormaterial der
nominellen Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ mittels eines
Formgebungsprozesses in eine bestimmte Form gebracht wird
und anschliessend durch einen partiellen Schmelzschrift
zum supraleitenden Formteil umgesetzt wird,
10 dadurch gekennzeichnet, dass
die Elemente Bi, Sr, Ca, Cu und O in einem zumindest annä-
hernd stöchiometrischen Verhältnis trocken gemischt werden
und ein dergestalt erhaltenes Gemisch unmittelbar oder
über einen partiellen Kalzinierungsprozess als unvollstän-
15 dig reagiertes, pulverförmiges Precursormaterial einge-
setzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cu
in Form von Cu_2O und die restlichen Elemente in Form von
Oxid-, Carbonat-, Sulfat- oder Nitratverbindungen gemischt
20 werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
ein erstes Gemisch unter Ausschluss von Bi bei einer er-
sten Kalziniertemperatur T_{K1} von 800-1000°C vorkalziniert
wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
dem vorkalzinierten ersten Gemisch eine Bi-haltige Verbin-
dung zugemischt wird und das dergestalt erhaltene zweite
Gemisch bei einer zweiten Kalziniertemperatur T_{K2} von 700-
830°C kalziniert wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
während dem partiellen Schmelzen das Formteil gegenüber
einer Unterlage beweglich ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass während dem partiellen Schmelzen zwischen dem Formteil und der Unterlage eine Pufferschicht aus MgO liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
5 der Formgebungsprozesses ein Foliengiessverfahren ist und das Formteil eine untexturierte dicke Schicht ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
10 anschliessend an das partielle Schmelzen eine erste thermische Nachbehandlung bei ungefähr 850°C unter einer Stickstoff/Sauerstoff Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von weniger als 0.1 erfolgt.
9. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Precursor-
materials der nominellen Zusammensetzung $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Elemente Bi, Sr, Ca, Cu und O in einem zumindest annähernd stöchiometrischen Verhältnis trocken gemischt werden und ein dergestalt erhaltenes Gemisch über einen partiellen Kalzinierungsprozess unvollständig reagiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int application No

PCT/JP 01/00552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L39/24 C04B35/45

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 332 291 A (AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH CO) 13 September 1989 (1989-09-13)	9
Y	column 5, line 51 - line 57 column 8, line 1 - line 36	1,3,4
Y	EP 1 039 483 A (HITACHI LTD) 27 September 2000 (2000-09-27)	1,3,4
A	paragraph '0046! - paragraph '0053!	7,8
A	EP 0 630 874 A (HOECHST AG) 28 December 1994 (1994-12-28) cited in the application the whole document	1,7,8
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2002

Date of mailing of the international search report

21/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Köpf, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/JP 91/00552

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 611 737 A (HOECHST AG) 24 August 1994 (1994-08-24) page 2, line 44 -page 3, line 10	2,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. application No
 PCT/JP/00552

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0332291	A	13-09-1989	US 4880771 A	14-11-1989
			AT 93084 T	15-08-1993
			AU 2963189 A	14-09-1989
			CA 1334620 A1	07-03-1995
			DE 68908215 D1	16-09-1993
			DE 68908215 T2	25-11-1993
			DK 61889 A	13-08-1989
			EP 0332291 A1	13-09-1989
			ES 2042993 T3	16-12-1993
			JP 1242421 A	27-09-1989
			JP 5077611 B	27-10-1993
			JP 2859602 B2	17-02-1999
			JP 10081518 A	31-03-1998
			KR 9205518 B1	06-07-1992
			US 5340796 A	23-08-1994
EP 1039483	A	27-09-2000	EP 1039483 A1	27-09-2000
			CN 1281579 T	24-01-2001
			WO 9930333 A1	17-06-1999
EP 0630874	A	28-12-1994	DE 4320753 A1	05-01-1995
			DE 59405244 D1	19-03-1998
			EP 0630874 A1	28-12-1994
			JP 7196321 A	01-08-1995
			US 5478801 A	26-12-1995
EP 0611737	A	24-08-1994	AT 179967 T	15-05-1999
			DE 59408222 D1	17-06-1999
			DK 611737 T3	01-11-1999
			EP 0611737 A1	24-08-1994
			ES 2132266 T3	16-08-1999
			GR 3030620 T3	29-10-1999
			JP 7002525 A	06-01-1995
			US 5541154 A	30-07-1996
			US 5670434 A	23-09-1997
			US 6043198 A	28-03-2000

In: s Aktenzeichen

Page 31/00552

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01L39/24 C04B35/45

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 332 291 A (AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH CO) 13. September 1989 (1989-09-13)	9
Y	Spalte 5, Zeile 51 – Zeile 57 Spalte 8, Zeile 1 – Zeile 36	1,3,4
Y	EP 1 039 483 A (HITACHI LTD) 27. September 2000 (2000-09-27)	1,3,4
A	Absatz '0046! – Absatz '0053!	7,8
A	EP 0 630 874 A (HOECHST AG) 28. Dezember 1994 (1994-12-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

**A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist*

*E: älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie auszuführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

^{*)} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

***X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 2002

Absendetermin des internationalen Recherchenberichts

21/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Köpf, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int Aktenzeichen

PCT/CH 91/00552

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 611 737 A (HOECHST AG)</p> <p>24. August 1994 (1994-08-24)</p> <p>Seite 2, Zeile 44 -Seite 3, Zeile 10</p> <p>-----</p>	2,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Inl. Aktenzeichen
 PCT/JP 91/00552

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0332291	A	13-09-1989	US 4880771 A	14-11-1989
			AT 93084 T	15-08-1993
			AU 2963189 A	14-09-1989
			CA 1334620 A1	07-03-1995
			DE 68908215 D1	16-09-1993
			DE 68908215 T2	25-11-1993
			DK 61889 A	13-08-1989
			EP 0332291 A1	13-09-1989
			ES 2042993 T3	16-12-1993
			JP 1242421 A	27-09-1989
			JP 5077611 B	27-10-1993
			JP 2859602 B2	17-02-1999
			JP 10081518 A	31-03-1998
			KR 9205518 B1	06-07-1992
			US 5340796 A	23-08-1994
EP 1039483	A	27-09-2000	EP 1039483 A1	27-09-2000
			CN 1281579 T	24-01-2001
			WO 9930333 A1	17-06-1999
EP 0630874	A	28-12-1994	DE 4320753 A1	05-01-1995
			DE 59405244 D1	19-03-1998
			EP 0630874 A1	28-12-1994
			JP 7196321 A	01-08-1995
			US 5478801 A	26-12-1995
EP 0611737	A	24-08-1994	AT 179967 T	15-05-1999
			DE 59408222 D1	17-06-1999
			DK 611737 T3	01-11-1999
			EP 0611737 A1	24-08-1994
			ES 2132266 T3	16-08-1999
			GR 3030620 T3	29-10-1999
			JP 7002525 A	06-01-1995
			US 5541154 A	30-07-1996
			US 5670434 A	23-09-1997
			US 6043198 A	28-03-2000